



(19) RU (11) 2 052 390 (13) C1
(51) Int. Cl. 6 C 02 F 1/58

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 4831096/26, 14.09.1990

(30) Priority: 15.09.1989 IT 21742 A/89

(46) Date of publication: 20.01.1996

(71) Applicant:
Snamprogetti S.p.A. (IT)

(72) Inventor: Franko Granelli[IT]

(73) Proprietor:
Snamprogetti S.p.A. (IT)

(54) METHOD FOR DEEP TREATMENT OF SEWAGE DISCHARGED FROM UREA PRODUCTION AND DEVICE
FOR DECOMPOSITION OF UREA CONTAINED IN SEWAGE DISCHARGED FROM UREA PRODUCTION

(57) Abstract:

FIELD: treatment of sewage. SUBSTANCE: sewage produced in the urea production installations is treated in three successive stages: desorption of volatile components, thermal hydrolysis of urea and biuret, and desorption of volatile components produced by hydrolysis. The device for decomposition of urea contained in sewage of urea

production comprises a hydrolyzer made in the form of a horizontal cylindrical vessel accommodating a number of vertical partitions which divide the internal space of the vessels into zones. The partitions have the form of successively-installed discs cut-in horizontally from top and bottom. EFFECT: improved functional and operating characteristics. 4 cl, 2 dwg

R U
2 0 5 2 3 9 0 C 1

R U
2 0 5 2 3 9 0 C 1



(19) RU (11) 2 052 390 (13) C1
(51) МПК⁶ C 02 F 1/58

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4831096/26, 14.09.1990
(30) Приоритет: 15.09.1989 IT 21742 A/89
(46) Дата публикации: 20.01.1996
(56) Ссылки: Авторское свидетельство СССР N 186891, кл. С 02F 1/28, 1966.

(71) Заявитель:
Снампрогетти С.п.А. (IT)
(72) Изобретатель: Франко Гранелли[IT]
(73) Патентообладатель:
Снампрогетти С.п.А. (IT)

(54) СПОСОБ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА МОЧЕВИНЫ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЧЕВИНЫ, СОДЕРЖАЩЕЙСЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРОИЗВОДСТВА МОЧЕВИНЫ

(57) Реферат:

Использование: очистка сточных вод от мочевины. Сущность изобретения: очистку сточных вод, образующихся в установках по производству мочевины, проводят в три последовательные стадии: десорбция летучих компонентов, термический гидролиз мочевины и биурета и десорбция летучих компонентов, образующихся в результате гидролиза. Устройство для разложения мочевины, содержащейся в сточных водах

производства мочевины, включает гидролизер, выполненный в виде горизонтального цилиндрического сосуда, снабженного расположенным внутри него рядом вертикальных перегородок, разделяющих полость сосуда на зоны. Перегородки выполнены в виде поочередно установленных дисков, срезанных горизонтально сверху и снизу. 2 с. и 2 з. п. ф-лы, 2 ил.

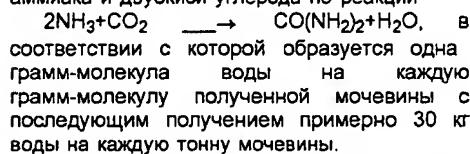
RU 2 052 390 C1

RU 2 052 390 C1

RU 2052390 C1

Изобретение касается технологии обработки сточных вод из установок по производству мочевины.

Производство мочевины в промышленных масштабах основано на известном синтезе аммиака и двуокиси углерода по реакции



Однако это стехиометрическое количество воды, образующейся в результате реакции синтеза, представляет собой не только воду из промышленной установки, но также имеется дополнительное количество воды, подаваемой непрерывно в установку в виде промывочной воды и воды, предназначеннной для промывки насоса, а также в виде пара, приводящего в движение жидкость в эжекторах. Таким образом образуется дополнительное количество воды, а именно: 150 кг на тонну мочевины.

Это количество воды, непрерывно выпускаемое из установки, увеличивается за счет количества воды, которую периодически подают в установку для промывки оборудования за счет сточной воды, выпускаемой от заградительных устройств, что увеличивает общее количество сточных вод для обработки примерно 500 кг воды на тонну полученной мочевины.

Обычное производство мочевины в современной установке, производящей 1700 тонн в день, предполагает до 850 м³ в день обрабатываемой сточной воды.

Обработка сточных вод, которые загрязнены аммиаком, двуокисью углерода и мочевиной, очень важна, поскольку существуют строгие правила против загрязнения окружающей среды аммиаком и мочевиной, регенерация и повторное использование которых имеет большое значение в значениях экономичности производства.

Аммиак и двуокись углерода присутствуют в сточных водах, оставляющих установку, по различным причинам: они не полностью превращаются в мочевину во время процесса, на конечных стадиях процесса они образуются в результате частичного гидролиза уже полученной мочевины, образуются в результате разложения биурета, который является нежелательным побочным продуктом реакции, но который неизбежно связан с производством мочевины, и, наконец, они присутствуют в периодически выпускаемых потоках.

Различные модификации и усовершенствования способов уменьшили содержание этих загрязняющих соединений, но не исключили их.

Примерным составом сточных вод из процесса производства мочевины является следующий, мас. Аммиак 2-5 Двуокись углерода 1-2,5 Мочевина 0,5-2 Вода Остальное до 100% причем мочевина включает в себя небольшое количество биурета.

Хорошо известны экологические проблемы, связанные с такими соединениями, а именно токсичность аммиака выше определенных уровней, питательная среда, создаваемая мочевиной и аммиаком для водорослей и бактерий в воде, и,

наконец, снижение содержания растворенного кислорода в воде. Все промышленные установки для производства мочевины, как существующие, так и новые, должны быть оснащены сложным оборудованием для очистки сточных вод, причем не только для восстановления реагентов, но также из-за штрафов, предусмотренных постановлениями при загрязнении окружающей среды.

В известных способах аммиак обычно удаляют посредством десорбции паром или воздухом. Для удаления мочевины предлагались и применялись различные способы обработки, которые включают в себя биологическое окисление, окисление гипохлоритом или нитратами, обратный осмос, абсорбция на смолах, испарение всей воды (с последующим разрешением мочевины) и, наконец, гидролиз в присутствии фосфорной кислоты либо простой термический пиролиз с применением обратимой реакции до образования мочевины, как было описано вначале, но в обратном направлении, т.е. разложение. Этот последний способ применяют наиболее широко, и известны различные промышленные процессы, основанные на термическом разложении мочевины, причем в каждом случае может достигаться определенный уровень очистки.

Настоящее изобретение касается способа очистки сточных вод из установок по производству мочевины до очень низкого уровня содержания загрязняющих соединений, например, не только для удовлетворения наиболее жестких требований защиты окружающей среды, но также для полного использования обработанных сточных вод.

Способ согласно изобретению основан на термическом разложении мочевины и десорбции аммиака и двуокиси углерода и показанся фиг.1 и 2.

Способ осуществляют в три последовательные стадии.

На первой стадии, представляющей собой стадию десорбции летучего соединения, разделяют аммиак и двуокись углерода, растворенные в сточных водах, из установки по производству мочевины.

На второй стадии сточные воды подвергают термическому гидролизу, в котором нелетучие соединения, т.е. мочевину и биурет, разлагают на летучие соединения: аммоний и двуокись углерода.

На третьей стадии продукты предшествующего разложения десорбируют для получения очищенной до требуемого уровня воды.

Фиг.1 показывает технологическую схему процесса, а фиг.2 показывает основное устройство, т.е. гидролизер для применения в способе разложения нелетучих загрязняющих соединений. В следующем описании нелетучие компоненты, т.е. мочевина и биурет, будут обозначены для кратности как мочевина, однако ясно, что мочевина включает в себя некоторый процент нежелательного побочного продукта биурета.

Непрерывно выходящие потоки, особенно те, которые оставляют секции концентрации мочевины под вакуумом, плюс периодические выпуски потоков передаются по трубопроводам 1 и 2 соответственно в сборный резервуар 3.

R
U
2
0
5
2
3
9
0
C
1

R
U
2
0
5
2
3
9
0
C
1

Обрабатываемые сточные воды в установке имеют следующий примерный состав, мас. Аммиак 2-5 Двукись уг-лерода 1-1,25 Мочевина 0,5-2 Вода Остальное до 100% и их температура изменяется между 10 и 50°C согласно условиям окружающей среды и местным условиям.

Поток сточных вод, собранных и выравненных в емкости 3, подают насосом 4 в теплообменник 5, в котором его предварительно нагревают посредством передачи тепла в противотоке с очищенным потоком сточных вод, подаваемых к батарее установки. Предварительно нагретый выходящий поток сточных вод подают по трубопроводу 7 в верхнюю часть отпарной колонны 8, снабженной тарелками, для контакта между жидкой и паровой фазами.

Из верхней части колонны 8 поток пара, содержащий аммиак, двукись углерода и воду, проходит по трубопроводу 9 и полностью конденсирует в конденсаторе 10. Полученный водный раствор аммиака и двукись углерода рециркулирует по трубопроводу 11 в установку для повторного его использования. Часть его может рециркулировать в колонну в виде флегмы.

Как вариант способа, и в зависимости от состава обрабатываемого выходящего потока и характеристик установки по производству мочевины, с которой связан этот способ, поток пара из колонны может рециркулировать непосредственно в установку для производства мочевины для утилизации части его тепла от конденсации. В этом случае охлаждающая жидкость, подаваемая в теплообменник 10 по трубопроводу 24, является не охлаждающей водой, а технологической жидкостью из процесса производства мочевины. Первую из трех стадий процесса осуществляют в верхней части колонны 8.

Выходящий поток удаляют с тарелки колонны 8 и подают насосом 15 по трубопроводам 13 и 14 в гидролизер 12 после нагрева в теплообменнике 16, в котором тепло передается между выходящим потоком, подаваемым в гидролизер, потоком, оставляющим его через трубопровод 17.

Время нахождения сточной воды в гидролизере 12 составляет 20-30 мин, температура гидролиза 200-240°C и давление 20-40 бар. Более продолжительное время гидролиза не оказывает какого-либо значительного эффекта на достигаемую очистку. При этих условиях достигается практически полное разложение мочевины на аммиак и двукись углерода.

После гидролиза сточную воду подают на третью стадию обработки и очистки. Третью стадию проводят в нижней части колонны 8, в которую сточную воду подают по трубопроводу 17, и она оставляет ее через трубопровод 6.

Она имеет остаточное содержание аммиака и мочевины между 10 и 0,4 части/миллион для каждого из двух этих загрязнителей.

В описанной конструкции первая и третья стадии процесса представляют собой стадии десорбционной обработки, проводимые в верхней и нижней частях одной колонны. Это является предпочтительным способом благодаря его очевидному экономическому преимуществу. Однако способ согласно

изобретению можно также осуществлять посредством разделения стадий на два различных устройства для десорбции. Это необходимо, когда требуется улучшить очистку сточных вод из установки для производства мочевины, в которой частично обрабатывают сточные воды и которая заключается только в десорбции.

Тепло, необходимое для десорбции в колонне 8, обеспечивается свежим паром, подаваемым в основании колонны 8 по трубопроводу 18. Либо это тепло может обеспечиваться классическим испарителем, расположенным в нижней части колонны. Отпарная колонна 8 снабжена тарелками для контакта между опускающейся жидкой фазой и поднимающейся паровой фазой для передачи массы и тепла. Ими может быть обычный клапан, колпачок барботажной ректификационной колонны или перфорированные пластины. Вместо применения колонн с тарелками можно также применять насадочную колонну известного типа.

Рабочее давление в колонне 8 предпочтительно составляет 1,5-4 бар, а температура 128-150°C. Реакция гидролиза является эндотермической, и тепло должно подаваться в гидролизер 12 как для подъема температуры сточной воды для гидролиза, так и поддержания реакции. Это достигается посредством подачи свежего пара по трубопроводу 19.

Типичная конструкция реактора для гидролиза показана на фиг.2.

Он представляет собой горизонтальный цилиндрический реактор, в который сточные воды подают по трубопроводу 14, а выпускают по трубопроводу 17. Внутри него установлены перегородки 20, таким образом сточные воды подвергаются поршневому потоку, следовательно, на входе и выходе выходящие потоки не могут смешиваться. Количество и размер перегородок зависят от технологических параметров, например количества пропускаемой через систему сточной воды, ее состава и степени очистки сточной воды. Перегородки двух различных типов расположены попеременно. Первая срезана горизонтально только сверху, таким образом, ее общая высота составляет 70-90% диаметра реактора, тогда как вторая срезана симметрично сверху и снизу, но при общей высоте реактора, составляющей 70-90% его диаметра.

Перегородки разделяют гидролизер на определенное количество зон, и они заставляют воду проходить через них последовательно по извилистому пути с поршневым потоком, причем эти зоны представляют отдельные стадии гидролиза, на каждую из которых подают свежий пар из патрубка 19 по трубопроводам 21.

Уровень жидкости и высота верхнего пространства, занимаемого паровой фазой, определяются по расстоянию между основанием и верхней кромкой тех перегородок, которые не отрезаны вдоль их нижней части, а лежат на нижней цилиндрической поверхности реактора.

Продукты гидролиза, т.е. аммиак и двукись углерода, отделяются от выходящего потока, когда они образуются и собираются в верхней части гидролизера, оставляя его через трубопроводы 22, чтобы

затем встретиться в патрубке 23, из которого их подают в конденсатор 10 вместе с верхним потоком пара из колонны 8, либо они рециркулируют в установку для производства мочевины.

Согласно другому варианту способа их можно подавать в верхнюю часть колонны 8.

Способ согласно изобретению позволяет обрабатывать все сточные воды из установки по производству мочевины и очищать их до требуемого уровня, выраженного в значениях части/миллион мочевины и аммиака для удовлетворения требований постановлений, принятых в различных странах в отношении экологии.

Путем простого изменения рабочих условий в значениях давления, температуры, времени нахождения и расхода пара в указанных пределах можно получить любое остаточное количество аммиака и мочевины. Даже самые жесткие правила не устанавливают пределы меньше, чем 10 частей/миллион для этих соединений, тогда как способ согласно изобретению позволяет достигать пределов, которые не только меньше 10 частей/миллион, но даже ниже 1 части/миллион. Это значит, что обработанные сточные воды можно использовать в качестве воды для котлов для производства пара под давлением 110 бар, для которых установлены пределы среди наиболее узких. Указанные условия процесса позволяют получить остаточное содержание мочевины между 10 и 0,4 частей/миллион.

Предпочтительные условия гидролиза для достижения очень высокой степени очистки до уровня аммиака и мочевины, равного или меньше 1 части/миллион, следующие: Давление, бар 33-37 Температура, °C 230-236 Количество перегородок 8-12 Высота перегородки, 75-85 Время нахождения, мин 30-40

Эти значения изменяются в зависимости от содержания загрязняющих веществ в сточных водах, которые требуют обработку.

Материалом, находящимся в контакте со сточными водами, является нержавеющая сталь, и поэтому для исключения коррозии не требуется пассивирующий воздух. Это является другим преимуществом изобретения, потому что исключаются расходы на сжатие пассивирующего воздуха и проблема загрязнения атмосферы, вызванная присутствием аммиака в пассивирующем воздухе, когда его выпускают.

Пример. Из промышленной установки по производству мочевины было выпущено 42 м³/ч сточных вод следующего состава, мас. Аммиак 5 Двукись углерода 2,5 Мочевина 1 Вода 91,5

Воду обрабатывают на первой стадии десорбции в верхней части колонны 8 и затем ее подают в гидролизер, работающий под давлением 34 бар и температуре 234°C.

После нахождения в гидролизере в течение 32 мин сточную воду обрабатывают на второй стадии десорбции в нижней части колонны 8, причем эта колонна представляет собой простую тарельчатую колонну с промежуточной тарелкой стопы.

Колонна 8 работает под манометрическим давлением 2,5 бар и при температуре 138°C. Она имеет диаметр 1400 мм и разделена на две секции, а именно верхнюю секцию с 20

клапанными тарелками и нижнюю секцию с 35 тарелками.

Обработанная сточная вода оставляет нижнюю часть десорбционной колонны при скорости потока 47 м³/ч, причем она содержит 0,51 ч/мл аммиака и 0,48 ч/мл мочевины. Общий расход пара составляет 11700 кг/ч. Обработанную сточную воду применяют в котле для производства пара под давлением 103 бар.

Кроме того, восстанавливают 6700 кг/ч раствора аммиака и двукиси углерода следующего состава, мас. Аммиак 35,0 Двукись углерода 20,3 Вода 44,7

Этот раствор рециркулируют для использования в установке для производства мочевины.

Гидролизер снабжен 9 перегородками, пять из которых отрезаны сверху для получения общей высоты 82% от диаметра, а остальные четыре перегородки отрезаны симметрично сверху и снизу для получения общей высоты 84% от внутреннего диаметра гидролизера.

Формула изобретения:

1. Способ глубокой очистки сточных вод производства мочевины, включающий десорбцию острый паром, гидролиз при повышенных температуре и давлении и десорбцию выходящего потока, отличающийся тем, что, с целью повышения степени очистки, сточную воду после десорбции острый паром подвергают гидролизу при давлении 20 - 40 бар, температуре 200 - 240°C и времени нахождения 20 - 40 мин в горизонтальном цилиндрическом гидролизере, разделенном вертикальными перегородками на отдельные зоны, в каждой из которых отделяют паровую фазу и направляют ее на производство мочевины, а выходящий из гидролизера поток подвергают десорбции паром при давлении 1,5 - 4 бар и температуре 128 - 150°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что десорбцию сточной воды до и после гидролиза проводят в двух отдельных секциях отпарной колонны, соединенных тарелкой.

3. Способ по п. 1 и 2, отличающийся тем, что паровую фазу, образующуюся в результате гидролиза, подают в верхнюю секцию отпарной колонны.

4. Способ по пп.1 - 3, отличающийся тем, что предпочтительно гидролиз осуществляют при давлении 33 - 37 бар, температуре 230 - 236°C и времени нахождения воды в гидролизере 30 - 40 мин.

5. Устройство для разложения мочевины, содержащейся в сточных водах производства мочевины, включающее гидролизер, линии подачи сточной воды и отвода обработанной воды и линии подачи пара и отвода паровой фазы, отличающееся тем, что гидролизер выполнен в виде горизонтального цилиндрического сосуда, снабженного расположенным внутри него рядом вертикальных перегородок, разделяющих полость сосуда на зоны с образованием извилистого пути, а каждая зона сосуда снабжена патрубками отвода паровой фазы, соединенными с линией отвода паровой фазы, при этом перегородки выполнены в виде поочередно установленных дисков, срезанных горизонтально сверху и снизу, таким образом, что их общая высота

составляет 70 - 90% от внутреннего диаметра

сосуда.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

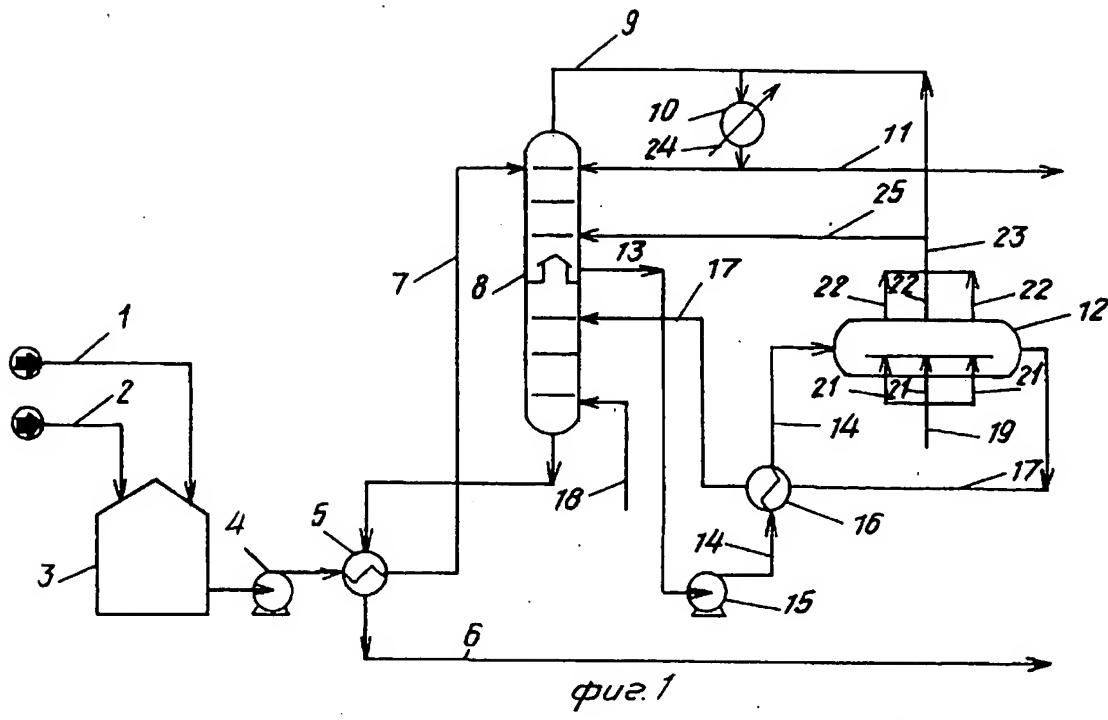
55

60

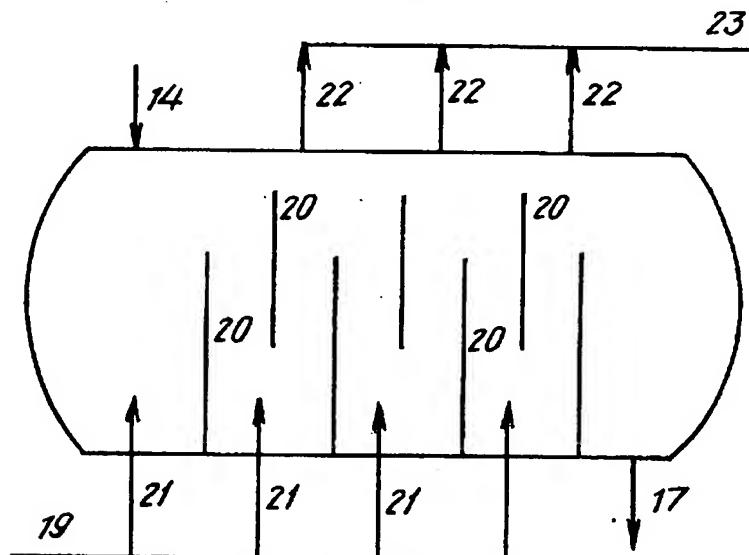
R U 2 0 5 2 3 9 0 C 1

R U 2 0 5 2 3 9 0 C 1

РУ 2052390 С1



фиг.1



фиг.2

РУ 2052390 С1

(19) RU (11) 94046075 (13) A1

(51) 6 C10B53/00, F23G5/00



FEDERAL SERVICE
UNDER THE INTELLECTUAL
PROPERTY,
PATENTS AND TRADE MARKS
(ROSPATENT)

(12) APPLICATION FOR INVENTION

(14) Document date: 1996.09.20

(21) Application number: 94046075/25

(22) Application filing date: 1994.11.18

(43) Unexamined printed documents without grant:
1996.09.20(71) Applicant information: Сосьете Франсэз де
Термолиз (FR)

(72) Inventor information: Пьер Шоссонне[FR]

(74) Attorney, agent, representative information:
Матвеева Н.А.; Томская Е.В.(86) PCT or regional filing information: FR
92/00447 (20.05.92)

(54) СПОСОБ И СИСТЕМА ОБРАБОТКИ ЖИДКИХ ИЛИ ГАЗООБРАЗНЫХ ВРЕДНЫХ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРОДУКТОВ

Система обработки жидких и газообразных продуктов, выброс которых является вредным для окружающей среды, содержит блок термолизного реактора, включающий в себя камеру ввода для подлежащих обработке жидких и газообразных продуктов, промежуточную мембранный перегородку, обеспечивающую прохождение газообразных продуктов, термолизную камеру, в которой происходит термо-катализитическое разложение, камеру очистки, в которой селективно удерживаются определенные химические элементы, выделившиеся при термо-катализитическом разложении и подлежащие удалению.